

氏 名	岡崎 琢也
学 位 の 種 類	博士（理学）
学 位 記 番 号	富理工博甲第 85 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
専 攻 名	地球生命環境科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	環境水質評価のための新しい分光学的分析法の開発と 応用に関する研究
論文審査委員 (主査)	上田 晃 倉光 英樹 加賀谷 重浩 波多 宣子

## 学位論文の要旨

学位論文題目：環境水質評価のための新しい分光学的分析法の開発と応用に関する研究

(Development of novel spectrophotometric analytical methods for evaluation of environmental water quality and its applications)

地球生命環境科学専攻

氏名：岡崎 琢也

水は生命の源であり、水環境や水生生物の保全、そして安全な水の供給のためには、水質のモニタリングと管理が必須である。これまで行った環境水を対象とした化学成分の分光学的分析法の開発と応用について学位論文として報告する。まず、最も汎用性の高い分光法である吸光光度法に固相抽出による濃縮と前処理による選択性の向上を組み合わせたヒ素の新規簡易分析法を開発した。ヒ素は発展途上国をはじめ、世界中で分析のニーズがあり、幅広い地域で利用できる手法となる。また、この手法を目視分析法に応用し、現場にて色の濃淡からヒ素濃度を判定する手法も開発した。

一方、より正確に環境水質の評価を行う場合、リアルタイムに連続的な測定値を得ることが望ましいと考えた。そこで、センシング技術に焦点を当て、中でも分光学的センサーである光ファイバーATR（全反射減衰）センサーに着目した。この手法を用いて、地熱水から生成するスケールを遠隔地からリアルタイムに測定可能なセンサーを開発した。また、このセンサーを用いて溶媒抽出を不要とする簡便な陰イオン性界面活性剤の定量を行った。

最後に、光ファイバーを利用した分光電気化学センサーの開発を行った。光ファイバーATR センサーを分光学的検出デバイスとして応用し、環境水中の重金属のセンシングに応用した。

## メンブランフィルターを利用する地下水中ヒ素の吸光光度法及び目視定量法の開発

ヒ素はその高い毒性から、国内の水道水質基準や WHO 飲料水基準において  $0.01 \text{ mg/L}$  以下に規制されている。ヒ素による環境汚染は世界各地でみられ、バングラデシュやインドの西ベンガル州などにおいて、飲料水の汚染が特に深刻である。そのため、簡便かつ高感度なヒ素の分析法の開発が望まれている。

本研究では、モリブデンブルー吸光光度法に着目した。モリブデンブルー法は、簡便迅速で、低コストなヒ素の分析法である。しかし、測定感度が低く飲料水基準レベルの測定が困難である。そこで、モリブデンブルーをメンブランフィルター上に捕集し、フィルターごと少量の有機溶媒に溶解することで高感度化を図った。一方、モリブデンブルー法はヒ素と同じ条件で呈色するリンによって正の妨害を受ける。そこで、リン酸イオンと高い親和性を持つ炭酸カルシウムに着目し、試料に含まれるリンを測定前に除去する方法について検討した。また、この方法をさらに発展させ、より簡易的に現場で分析できる目視法を開発した。これらの方法は、その簡便さと感度から環境水中ヒ素のモニタリングに有用であり、様々な地域での利用が期待できる。

## 光ファイバーセンサーによる炭酸カルシウムおよびシリカスケール生成のリアルタイム測定

地熱発電をはじめとした地熱利用において、配管や設備へのスケール生成は、熱交換効率や流量の低下を引き起こすことから、深刻な問題になっている。現在、スケールの生成を評価する手法としては、視認や超音波、放射線の照射などが用いられているが、コストや簡便性、感度などに課題を残している。

そこで、炭酸カルシウムおよびシリカスケール生成を評価する新規光ファイバーセンサーを開発した。光ファイバーの光導波路であるコアを露出させてセンシング領域とし、スケール析出に伴う伝播光強度の変化を検出した。このセンサーは、より軽量、安価、高感度であり、遠隔地からスケール生成の情報をリアルタイムに得られる利点があるため、革新的な評価手法となり得る。

## 光ファイバーセンサーによる陰イオン界面活性の簡易測定法の開発

現在、陰イオン界面活性剤を定量する公定法は、溶媒抽出を必須とし、有機溶媒の使用に伴う健康や環境への影響、測定操作の煩雑さといった点に課題を残している。そこで、光ファイバーATR 手法における電荷への選択性に着目した。光ファイバーATR 手法における検出場は、剥き出しにしたコアから厚さ数百  $\mu\text{m}$  にあるため、その分配は石英コアの負電荷に強く影響を受ける。実験では、正電荷を持つエチルバイオレットの吸光度を測定し、陰イオン界面活性剤との

イオン会合体の生成に伴って減少する吸光度から陰イオン界面活性剤を定量した。この手法は、公定法より簡便であり、溶媒抽出を必要としない利点がある。

#### ITO を被覆した光ファイバーによる Lossy mode 共鳴ーストリッピングボルタンメトリーに基づく重金属の分光電気化学的センサーの開発

分光電気化学分析は、光化学測定と電気化学測定の情報と同時に得られる、二元の選択性を有した分析法である。しかし、電気化学的な反応領域に対する光路長の短さが、感度不足の原因となっている。そこで、光路長を自由に設定できる光ファイバーATR 手法を応用した分光電気化学的重金属センサーの開発を試みた。光ファイバーセンサーにインジウムスズ酸化物を被覆して電極とし、重金属のストリッピングボルタンメトリーを行うことで電極応答と光応答に起因する二元の選択性が得られる。また、インジウムスズ酸化物のような無機酸化物を光導波路に被覆すると一定以上の膜厚で Lossy mode 共鳴と呼ばれる光の減衰がみられることを見出した。重金属の電気化学的な還元に伴う光ファイバー表面への被覆によってこの減衰波長がシフトすることを利用した重金属の検出に成功した。

## 【博士学位論文審査結果の要旨】

当学位審査員会は本論文を詳細に査読・審査し、かつ論文発表会を平成 27 年 1 月 28 日に公開で開催し、その発表と質疑応答についても審査した。その結果を要約する。

水は生命の源であり、水環境や水生生物の保全、そして安全な水を供給するためには、水質のモニタリングと管理が必須である。本論文では、環境水質評価のための新しい分光学的分析法の開発とそれらの応用に関する内容が記述されている。第 2 章では、汎用性の高い分光学的分析法である吸光光度法に、膜濃縮と前処理による選択性の向上を組み合わせ、ヒ素の新規簡易分析法の開発について論じている。ヒ素による環境汚染は世界各地でみられ、バングラデシュやインドの西ベンガル州などにおいて飲用されている地下水の汚染が特に深刻である。そのため、飲料水質レベルのヒ素のための簡便な分析法の開発が望まれている。そこで、簡便、迅速で低コストなヒ素の吸光光度法であるモリブデンプルー法に着目し、メンブランフィルターへの捕集、溶解を利用する同法の高感度化についての検討がなされている。一方、モリブデンプルー法はヒ素と同じ条件で呈色するリンによって正の妨害を受ける。そこで、リン酸イオンと高い親和性を持つ炭酸カルシウムを用い、試料に含まれるリンを測定前にカラム通液処理によって除去する方法を考案している。また、この方法を更に発展させ、フィルターを比色することで、より簡易的に現場で分析できる目視法を開発している。これらの方法は、その簡便さと感度から環境水中ヒ素のモニタリングに有用であり、様々な地域での利用が期待できると考えられる。

第 3 章では、分光学的センサーのひとつである光ファイバーセンサーを利用して、地熱水から生成するスケールを遠隔地からリアルタイムに評価可能な手法の開発について論じている。地熱発電をはじめとした地熱利用において、配管や設備へのスケール生成は、熱交換効率や流量の低下を引き起こす。一方で、スケール生成の有効な評価手法に欠けることが問題となっている。開発されたセンサーは、光ファイバーの光導波路であるコアを露出させてセンシング領域とし、スケール生成に伴う伝播光強度の変化を検出している。このセンサーは、軽量、安価、高感度であり、遠隔地からスケール生成の情報をリアルタイムに得られる利点があるため、革新的な評価手法となり得る。

また、このセンサーを用いて溶媒抽出を必要としない簡便な陰イオン性界面活性剤の定量法を開発し、その成果が第 4 章に記述されている。現在、陰イオン界面活性剤を定量する公定法は、溶媒抽出を必須とし、有機溶媒の使用に伴う健康や環境への影響、測定操作の煩雑さといった点に問題がある。そこで、光ファイバー分光分析手法を利用して正電荷を持つエチルバイオレットのファイバー表面への吸着に起因する吸光度を測定し、陰イオン界面活性剤とのイオン会合体の生成に伴って減少する吸光度から、陰イオン界面活性剤を定量している。この手法は、公定法と比較して極めて簡便であり、溶媒抽出を必要としないことから迅速でもある。

最後に、光ファイバーを利用した分光電気化学センサーの開発を行った結果が第 5 章で論じられている。分光電気化学分析は、光化学測定と電気化学測定の情報が同時に得られる、二元の選択性を有した分析法である。しかし、電気化学的な反応領域に対する光路長の短さが、感度不足の原因となっている。そこで、光路長を自由に設定できる光ファイバー分光分

析手法を応用した分光電気化学的重金属センサーを開発している。光ファイバーセンサーにインジウムスズ酸化物を被覆して電極とし、重金属のストリッピングボルタンメトリーを行うことで電極応答と光応答に起因する二元の選択性を得ることに成功している。また、インジウムスズ酸化物のような無機酸化物を光導波路に被覆すると、一定以上の膜厚で **Lossy mode** 共鳴と呼ばれる光の減衰が発生することを見出している。重金属の電気化学的な還元に伴う光ファイバー表面への被覆によって、この減衰波長がシフトすることを利用した重金属の検出を試みている。

第5章では、本研究で得られた成果を総括している。

これらの成果を鑑み、当審査委員会は本論文が博士（理学）の学位を授与するに値するものと認め、合格と判定した。